

2. Коршунова Н.И., Пазникова С.Н. Исследование липкости карбамидоформальдегидных олигомеров // Тезисы докладов областной научно-технической конференции « Вклад ученых и специалистов в развитие химико-лесного комплекса». Екатеринбург, 1993. С. 171-172.

УДК 674.815 - 41

В.М Балакин, С.Н. Пазникова,
Н.И. Коршунова, Ю.В. Заварницина
(Уральская государственная лесотехническая
академия)

СИНТЕЗ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ В ПРИСУТСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Синтезированы образцы карбамидоформальдегидных смол в присутствии неорганических электролитов, полиэтиленполиаминов и отхода производств. Показана возможность снижения содержания свободного формальдегида в смолах и токсичности ДКМ, полученных на их основе.

В производстве древесных композиционных материалов (ДКМ), таких, как древесностружечные плиты (ДСтП), массы древесные прессовочные и фанера, в качестве связующего в основном используют карбамидоформальдегидные смолы (КФС). Одним из недостатков данных смол является высокое выделение токсичного формальдегида по сравнению с другими конденсационными смолами.

В литературе имеются сведения о влиянии неорганических электролитов на свойства олигомерных соединений, в том числе и КФС [1-5], а также их влияние на отверждение связующих [3]. Так, в работе [1] описано применение карбамидоформальдегидного олигомера, получаемого конденсацией карбамида и формальдегида в присутствии больших количеств хлорида натрия и щелочных реагентов, входящих в состав активатора "Bison XL- 300 ". Применение активатора не ухудшает физико-механических показателей плит, и данный продукт рекомендован как компонент при производстве малотоксичных ДСтП класса эмиссии формальдегида E1 и E2. Эта добавка позволяет экономить до 25% карбами-

да. Проведение реакции конденсации карбамида с формальдегидом в присутствии неорганических электролитов, вероятно, может повлиять на структуру и функциональный состав получаемых олигомеров за счет специфического взаимодействия гидратных оболочек ионов электролитов с гидратной оболочкой получаемых при конденсации продуктов.

Нами было проведено исследование по влиянию неорганических электролитов, применяемых в процессе синтеза КФС, на их свойства. Синтез олигомеров проводили по общепринятой методике получения клеевых карбамидоформальдегидных смол типа КФО. Отличие заключалось в том, что в реакционную массу вводили неорганический электролит на стадии доконденсации. В качестве добавок применяли NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 в количестве 0,13 моль. Полученные смолы имеют условные обозначения соответственно: КФО- NaCl , КФО- CaCl_2 , КФО- MgCl_2 .

В случае использования в качестве добавок хлорида кальция и хлорида магния были получены КФС с низкой стабильностью при хранении, поэтому более глубокие исследования были проведены с использованием хлорида натрия. Смола КФО- CaCl_2 через сутки перешла в пастообразное состояние и анализ ее свойств невозможен из-за высокой вязкости.

Смолы были синтезированы в трех параллелях, кроме этого, в качестве контрольной была получена КФС без добавки - марки КФО.

Физико-химические показатели смол определены по ГОСТ 14231-88; кроме того, определены липкость и массовая доля метилольных групп двумя методами: титрометрическим и с помощью ИК-спектроскопии.

В табл.1 представлены средние значения физико-химических показателей для трех синтезированных параллелей каждой из смол.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что в синтезированной в присутствии хлорида натрия смоле наблюдается снижение свободного формальдегида почти в пять раз, увеличиваются вязкость и липкость по сравнению с контрольной смолой, так же увеличивается смешиваемость с водой и снижается время желатинизации. У смолы с хлоридом магния так же снижается выделение свободного формальдегида, кроме этого,

повышается время желатинизации и более чем в два раза увеличивается вязкость. Возможно, в условиях синтеза магний частично гидролизует, образуя гидроксид магния, что приводит к агрегации олигомерных продуктов и оказывает влияние на свойства смолы.

Таблица 1

Физико-химические показатели смол

Показатель	Условное обозначение смолы				
	КФО	КФО- NaCl	КФО - MgCl ₂	КФО - ОХН	КФО - ПЭПА
Массовая доля , % :					
сухого остатка	67,6	65,9	66,8	64,0	63,3
свободного формаль- дегида	0,19	0,04	0,08	0,09	0,07
метилольных групп :					
титрометрический метод	10,2	12,7	4,1	12,5	14,0
ИК-спектроскопия	10,8	12,8	-	17,3	14,4
Коэффициент реф- ракции	1,471	1,463	1,473	1,464	1,461
Вязкость условная по ВЗ-4 при 20 °С, с	50,8	99,9	193,2	85,3	26,8
Время желатинизации при 100 °С, с	60,0	54,6	76,0	52,3	53,7
Липкость, с	6,6	8,7	61,7	12,4	11,8
Смешиваемость с во- дой	1 : 4	1 : 8	1 : 10	1 : 10	1 : 10

Таким образом, введение в качестве электролита хлорида натрия приводит к улучшению свойств КФО.

Ранее нами была показана возможность получения малотоксичной смолы с применением реагента ОХН, представляющего собой технический продукт, содержащий 85...90% хлорида натрия с примесью 5...10% полиэтиленполиамин (ПЭПА). Были получены КФС с применением в качестве модификатора реагента ОХН (КФО-ОХН) в таком же мольном соотношении в перерасчете на

хлорид натрия и при пропорциональном соотношении ПЭПА (КФО-ПЭПА), вносимого в реакционную массу с реагентом ОХН. Анализ физико-химических свойств полученных олигомеров, представленных в табл.1, показывает, что примесь ПЭПА не ухудшает свойств смолы КФО-ОХН; по сравнению со смолой КФО-NaCl увеличивается липкость и смешиваемость смолы с водой, но увеличивается содержание свободного формальдегида почти в два раза, однако данный показатель меньше, чем у контрольной смолы КФО. Смолы, полученные с применением в качестве добавки ПЭПА, имеют более низкую вязкость по сравнению с другими смолами.

На основе синтезированных смол, за исключением смол КФО- CaCl_2 и КФО- MgCl_2 , так как они не технологичны, в лабораторных условиях изготовлены однослойные ДСтП и трехслойная фанера. При получении плит в качестве отвердителя применяли хлорид аммония в количестве 1% от массы абс. сух. смолы в виде 20%-го раствора, расход связующего составлял 13% от массы абс. сух. стружки, максимальное давление прессования 2,5 МПа, время выдержки 0,4 мин/мм плиты при температуре плит пресса 160°C. Для изготовления фанеры использовали березовый шпон (ГОСТ 99-75), в качестве отвердителя применяли 20%-й раствор хлорида аммония, максимальное давление прессования 2,2 МПа при температуре плит пресса 145°C.

Определены физико-механические показатели ДСтП по ГОСТ 10632-89, выделение формальдегида из плит и фанеры по методу WKI за 4ч при 60°C (йодометрическое определение), полученные данные представлены в табл. 2.

Анализ полученных результатов показывает, что физико-механические свойства ДСтП, изготовленных на основе синтезированных смол, выше, чем плит на основе контрольной смолы. Предел прочности плит, изготовленных на основе смолы КФО-NaCl почти в 1,5 раза выше, чем у контрольной плиты. Эмиссия свободного формальдегида из плит, изготовленных на основе смол, синтезированных с добавками, меньше на 60...70% по сравнению с контрольной плитой. Фанера, изготовленная на основе синтезированных смол, имеет класс эмиссии формальдегида E1.

Таблица 2

Физико-механические свойства ДСтП и фанеры,
изготовленных на основе синтезированных смол,
при плотности 700 кг/м³

Показатель	Условное обозначение смол			
	КФО	КФО- NaCl	КФО- ОХН	КФО- ПЭПА
Разбухание по толщине за 24 ч, %	23	19	22	16
Водопоглощение за 24 ч, %	64	58	58	56
Прочность при изгибе, МПа	24	35	32	30
Выделение формальдегида, мг/100 г абс. сух. плиты :				
ДСтП	29	19	20	18
фанера	7	5	4	3

Таким образом, анализируя результаты проведенных нами исследований, можно сделать вывод о положительном влиянии хлорида натрия на свойства полученных олигомеров. Неорганические электролиты обеспечивают снижение токсичности ДСтП и фанеры, при этом повышая физико-механические показатели плит.

Литература

1. Сыроежкин В.Н. Опыт применения активатора смол в производстве ДСтП// Деревообрабатывающая промышленность, 1986. №2. С.12-13.
2. Арефьева Т.И. Опыт применения активатора BISON XL-300// Плиты и фанера. М.: ВНИПИЭИлеспром, 1987. Вып.1. С. 11.
3. Тутаева Н.Л., Белякова М.Д., Можейко Ф.Ф. Галопелитовый шлам - эффективный наполнитель для карбамидоформальдегидных смол // Пластические массы. 1989. №1. С. 51-52.
4. Тутаева Н.Л., Белякова М.Д., Можейко Ф.Ф. Влияние хлоридов щелочных металлов на устойчивость дисперсии карбамид-

ной смолы в воде // Известия АН БССР. Химия. 1990. №3. С.14-18.

5. Шабанова Н.А., Попов В.В., Фролов Ю.Г. Влияние электролитов на поликонденсацию кремниевой кислоты // Коллоидный журнал, 1984. Т. XLVI. Вып. 4. С. 749-753.

УДК 674.815-41

А.В. Торицин, В.М. Балакин, Е.О. Арефьев,
Н.Л. Тимошенко
(Уральская государственная лесотехническая академия)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АМИНАМИ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Синтезированы карбаминоформальдегидные смолы (КФС), модифицированные аминами. Исследованы свойства полученных КФС и древесностружечных плит (ДСтП) на их основе. Установлено, что применение первичных и вторичных аминов в качестве модифицирующей добавки улучшает физико-химические свойства смол и физико-механические показатели ДСтП.

В настоящее время для производства древесностружечных плит (ДСтП) применяется в основном карбаминоформальдегидная смола (КФС) КФ-МТ-15. Смола КФ-МТ-15 имеет соотношение карбамид : формальдегид = 1 : 1,2. Ее применение позволяет получить ДСтП класса эмиссии формальдегида Е2.

Одним из способов дальнейшего снижения выделения формальдегида из ДСтП без ухудшения физико-механических показателей является модификация КФС в процессе синтеза. Основные требования к модификаторам: способность участвовать в реакции сополиконденсации с карбамидом и формальдегидом и улучшать структуру смолы. Этим требованиям отвечают амины.

Нами были проведены исследования влияния различных аминов на свойства КФС. Использовались амины с различной основностью, разветвленностью, молекулярной массой и реакционной способностью (табл. 1).